

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 29 309.0

Anmeldetag: 29. Juni 2002

Anmelder/Inhaber: Airbus Deutschland GmbH, Hamburg/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Nutzung von Wasser, auch
Schwarz- und/oder Grauwasser bei der
Aufbereitung von Brennstoffen für Hoch-
temperatur-Brennstoffzellen

IPC: H 01 M 8/06

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüng-
lichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 4. Juni 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Weihmayer

USPS EXPRESS MAIL
EV 338 198 249 US
JUNE 30 2003

Airbus Deutschland GmbH

Verfahren zur Nutzung von Wasser, auch Schwarz- und/oder Grauwasser bei der Aufbereitung von Brennstoffen für Hochtemperatur-Brennstoffzellen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Nutzung von Wasser, auch Schwarz- und/oder Grauwasser bei der Aufbereitung von Brennstoffen für Hochtemperatur-Brennstoffzellen, wobei folgende Begriffsdefinitionen angewendet werden:

Schwarzwasser:	Mit Schmutzstoffen, Reststoffen, Fäkalien etc. kontaminiertes Wasser, inkl. Grauwasser
Grauwasser:	Wasser, welches das Brauch- oder Trinkwassersystem verlassen hat und u. U. geringfügig mit Schmutzstoffen belastet ist (z.B. Handwaschwasser)
Abwasser	Grau- bzw. Schwarzwasser

In Hochtemperatur-Brennstoffzellen können konventionelle langkettige Brennstoffe auf Kohlenwasserstoffbasis (Dieselöl, Kerosin, Petroleum, Benzin) verwendet werden, da in diesen Brennstoffzellentypen interne Reformprozesse ablaufen, die diese Brennstoffe für den Energiegewinnungsprozess in der Brennstoffzelle nutzbar machen. Zur Erhöhung des Wirkungsgrades sollten diese Brennstoffe jedoch vorbehandelt werden. In besonderen Anwendungsfällen ist eine zusätzliche Aufbereitung des Brennstoffes mit Wasser wünschenswert.

An Bord von Luftfahrzeugen, sowie in anderen mobilen- oder abgelegenen stationären Einrichtungen steht Wasser in Form von Abwasser aus dem Menschlichen Gebrauch zur Verfügung.

Brennstoffzellen können neben Ihrer Funktion zur Energieerzeugung auch zur Generierung von Frischwasser verwendet werden. Es müssen dafür in ausreichender Menge freie Wasserstoffmoleküle für den in der Brennstoffzelle ablaufenden Prozess gewonnen werden. Als Lieferant dieser Wasserstoffmoleküle bietet sich neben Brennstoffen auf Kohlenwasserstoff Basis Wasser, im speziellen Fall auch Abwasser an.

Mit gängigen Filtrationsverfahren wird Schwarz- bzw. Grauwasser soweit vorgereinigt, dass es für Brennstoffzellenprozesse nutzbar ist und danach mit Brennstoff emulgiert und aufbereitet.

In einem Reformprozess werden Wasserstoffmoleküle aus der Emulsion abgespalten.

Diese Aufbereitungsstufen sollten vorzugsweise inline, dh. kontinuierlich und in den optimal benötigten Mengenanteilen sowie nah am Verbraucher – der Brennstoffzelle – ablaufen. Grund hierfür ist die – im Gegensatz zu Wasserstoff – wesentlich einfachere Lagerfähigkeit von flüssigen Kohlenwasserstoffen und Wasser.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art zu schaffen, welches eine Gewichtsreduzierung der verwendeten Vorrichtung sowie kleinere Abwasser-Lagereinrichtungen mit sich bringt und somit besonders vorteilhaft in Flugzeugen eingesetzt werden kann.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass als Ausgangsbrennstoff ein in flüssiger Form vorliegender Kohlenwasserstoff, vorzugsweise Kerosin, verwendet wird, welcher mit Schwarz- und/oder Grauwasser emulgiert wird, welches zuvor einen Aufbereitungsprozess wie Filtration, Umkehrosmose etc. durchlaufen hat, um einen unkritischen Einsatz dieses Wassers in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle zu ermöglichen.

Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen 2 bis 22 beschrieben.

Das Gesamtverfahren der vorliegenden Erfindung stellt einen solchen, mit Wasser-Zudosierung versehenen Aufbereitungsprozess dar und teilt sich in drei Stufen auf:

- Stufe 1 - Emulsionsprozess (1)
- Stufe 2 - Entschwefelungsprozess (2)
- Stufe 3 - Crack-Prozess (3) (Zerlegungsprozeß).

Die erste Stufe beruht auf dem Prinzip des Emulgierens zweier Flüssigkeiten mittels mechanischer Energie. Als Emulsion bezeichnet man die Feinverteilung zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten ineinander. Im vorliegenden Falle wird ein Kohlenwasserstoff (z.B. Kerosin) mit Wasser in einem Ultraschallfeld emulgiert.

Dieser Stufe kann bei Erreichen der erforderlichen Leitfähigkeit der Emulsion ein elektrochemischer Prozess nachgeschaltet sein, welcher ein Vorcracken (Zerlegen) des Brennstoffes vornimmt. Ein hierfür geeignetes Verfahren beruht auf dem Auftrennen von Kohlenwasserstoff Bindungen in einer Spalt-Elektrolyse, z. B. zwischen zwei konzentrischen Röhren, in welcher chemische Bindungen von organischen Molekülen (Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoff-Verbindungen aus dem Grauwasser) aufgebrochen werden. Diese organischen Verbindungen werden dabei in ihre Ausgangsatome zerlegt.

Als zweite Stufe ist ein katalytischer Prozess nachgeschaltet, welcher zur Abspaltung von im Brennstoff enthaltenen Schwefel- und Schwefelwasserstoffanteilen und anderen Schadstoffen dient.

Die dritte Stufe beruht auf dem Eintrag von thermischer Energie in die vorliegende Emulsion, zum Zwecke des Zerlegens (Crackens) langkettiger Kohlenwasserstoffmoleküle in kürzere Ketten. Der Brennstoff wird – soweit wie möglich – durch ein geeignetes Verfahren in Kohlenwasserstoffe mit kürzerer Kettenlänge aufgespalten.

In Hochtemperatur-Brennstoffzellen, wie beispielsweise SOFCs (Solid Oxide Fuel Cells), lassen sich auf Grund ihres verfahrenstypischen internen Reformierungsprozesses unterschiedliche Brennstoffe als anodenseitiger Wasserstofflieferant verwenden. Aus Gründen der Effizienz ist es jedoch sinnvoll Brennstoffe zu benutzen, die aus kurzkettingeren Kohlenwasserstoffen bestehen. Langkettigere Kohlenwasserstoffe, sollten deshalb für den Einsatz in Hochtemperatur Brennstoffzellen entsprechend vorbehandelt werden. Die Zudosierung von Wasser wirkt dabei einerseits unterstützend, andererseits lassen sich auf diese Weise Schwarz- bzw. Grauwassermengen nach Vorbehandlung verwerten d.h. regenerieren.

Vorteilhafterweise stehen für mobile Einsatzgebiete wie z.B. in Verkehrsflugzeugen langkettige Kohlenwasserstoff-Brennstoffe wie z.B. Kerosin zur Verfügung, die mit Wasser für den Einsatz in Hochtemperatur Brennstoffzellen gemischt werden sollen. Aus den Wassermengen an Bord anfallender Abwässer (Grau- und Schwarzwasser) können durch Filtrationsverfahren zum Abtrennen u.a. von Feststoffen ausreichende Wassermengen gewonnen werden. Die durch Filtration erzielbare Wasserqualität spielt für den angestrebten Verwendungszweck eine untergeordnete Rolle, denn der wesentliche Nutzen bei der Verwendung dieser Wassermengen besteht in

- a) Gewichtsreduzierung, welche sich direkt auf den Treibstoffverbrauch des Flugzeuges auswirkt,
- b) kleineren Abwasser Lagereinrichtungen aus denen ebenfalls eine Gewichtsreduzierung und zusätzlicher Raumgewinn im Flugzeug folgt,
- c) kleineren Abwassermengen beim Bodenservice des Flugzeuges.

In der Zeichnung ist eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt. Gemäß der einzigen Figur (Fig. 1) werden in einer ersten Stufe, dem Emulsionsprozess 1 über zwei Dosierpumpen 6, 7 variable Mengenanteile von Brennstoff 8 und Wasser 9 in ein Reaktionsgefäß 1 direkt vor einen Ultraschallschwinger (z.B. Sonotrode) 5 geleitet. Die Schwingenergie des Ultraschallschwingers 5 führt zu einem sofortigen Emulgieren beider Flüssigkeiten. Durch Form und Anordnung des Reaktionsgefäßes 1 wird die Emulsion kontinuierlich durch nachströmendes Wasser (9) und nachströmenden Brennstoff 8 aus dem Reaktionsraum gedrängt und der zweiten Stufe zugeführt.

Den nachfolgenden Prozessen kann ein elektrochemischer Prozess 16 vorgeschaltet werden, der die Auftrennung der molekularen Bindungen von organischen Verbindungen vornimmt.

Für den katalytischen Entschwefelungsprozess 2, welcher sich in einem geschlossenen Bereich innerhalb der Ummantelung 4 der Brennstoffzelle 10 befindet, wird die thermische Energie der Brennstoffzelle genutzt.

Die dritte Stufe, der thermische Crack-Prozess 3 befindet sich in einem geschlossenen Bereich innerhalb der Ummantelung 4 der Hochtemperatur Brennstoffzelle 10.

Hier wird die in der Brennstoffzelle 10 anfallende thermische Energie in Verbindung mit dem durch die Dosierpumpen 6, 7 zur Verfügung gestellten Druck und einem Katalysator für das Cracken des Brennstoffes verwendet.

Nach diesen Prozessen wird der nun gasförmige Brennstoff anodenseitig der Brennstoffzelle 10 zugeführt. Der Zufuhrdruck ist dabei abhängig von der eingesetzten Brennstoffmenge und der zugeführten thermischen Energie und lässt sich über die Brennstoffmenge und Gemischanteile regulieren. Das Mischungsverhältnis, wie auch die Mengen von Brennstoff 8 und Wasser 9 werden mittels einer automatischen Reguliereinheit 13 über die Dosierpumpen 6, 7 an den Brennstoffbedarf der Brennstoffzelle 10 angepasst. Crack- und Katalysatorprozess 2, 3 sind dabei auf maximale Leistung optimiert und werden lediglich durch die zugeführte Emulsion reguliert.

Die eingesetzten Dosierpumpen 6, 7 sind Zwangsförderpumpen (z.B. Zahnradpumpen), die beim Ausschalten oder bei Energieausfall keinerlei Bypass bzw. Rückfluss des geförderten Mediums zulassen. Ein besonderer Sicherheitsaspekt dieser Anordnung ist die Möglichkeit der Notabschaltung und Kühlung einer thermisch außer Kontrolle geratenen Brennstoffzelle (10) durch Abschaltung der Brennstoff-Dosierpumpe 6 mittels ausschließlicher Einleitung des Wasseranteils 7, 9 zur Abkühlung. Zusätzlich zur Notabschaltung befindet sich am Übergang zwischen dem kalten- und warmen Bereich der Brennstoffzelle (d.h. am Außenmantel 4) in der Zuleitung des Brennstoffes vom Emulsions- zum Entschwefelungs-Prozess 1, 2 ein Rückschlagventil 12, welches im Fehlerfall ggfs. ein Durchbrennen entzündeten Brennstoffes verhindert.

Emulsions-, Entschwefelungs- und Crackprozess 1, 2, 3 werden vorteilhafterweise je Brennstoffzelle redundant aufgebaut, so dass bei Ausfall eines Systems trotzdem die Funktion der Brennstoffzelle 10 gewährleistet ist. Die Qualität der erzeugten Emulsionen wird jeweils über eine Farb- und Trübungsmessung 14 festgestellt und über die Steuerungseinheit 13 der Dosierpumpen 6, 7 reguliert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Nutzung von Wasser, auch Schwarz- und/oder Grauwasser (9), bei der Aufbereitung von Brennstoffen (8) für Hochtemperatur-Brennstoffzellen, dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangsbrennstoff (8) ein in flüssiger Form vorliegender Kohlenwasserstoff, vorzugsweise Kerosin, verwendet wird, welcher mit Schwarz- und/oder Grauwasser (9) emulgiert wird, welches zuvor einen Aufbereitungsprozess (15) wie Filtration, Umkehrosmose etc. durchlaufen hat, um einen unkritischen Einsatz dieses Wassers in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle zu ermöglichen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenwasserstoff-Ketten der Emulsion in einem elektrochemischen (16) und thermisch-katalytischen Verfahren (3) in kürzere Ketten zerlegt (gecrackt) werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Emulsion in einem katalytischen Verfahren (2) vorhandener Schwefel bzw. Schwefelwasserstoff Verbindungen entzogen werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zum Emulgieren Schallenergie wie Ultraschall ($f > 15\text{kHz}$) oder andere eingesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Emulsions-Ausgangsprodukte (8, 9) Brennstoff (Kerosin) und Wasser (Schwarz- und/oder Grauwasser) direkt vor einem Ultraschallschwinger (5) zusammengeführt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Emulsions-Ausgangsprodukte (8, 9) in variablen Mengenanteilen zugeführt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1, 4, 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Emulsions-Prozess kontinuierlich durchgeführt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgefäß (1) an mindestens zwei gegenüberliegenden Stellen derart lichtdurchlässig ausgebildet ist, dass der Emulsionsvorgang optisch, über die Trübung und/oder Einfärbung der Emulsion, überwacht wird (14).
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass beim Hochfahren der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (10) zunächst CH_4 (Methan bzw. Erdgas) benutzt wird, bis die Arbeitstemperatur erreicht ist und dann auf den Brennstoffaufbereitungsprozess umgeschaltet wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Umschaltung kontinuierlich, überschneidend und stufenlos durchgeführt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 1 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Dosierung der Emulsions-Ausgangsprodukte mittels Zwangsförder-Dosierpumpen (6, 7), die keinerlei Rückfluss zulassen, durchgeführt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 1, 6 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass die elektronische Regelung der Dosierpumpen (6, 7) über eine von den Leistungsparametern der Brennstoffzelle gesteuerte Regeleinheit (13) vorgenommen wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Regeleinheit (13) mit einer Notabschaltung für den Brennstoffanteil (Kerosin) (8) ausgerüstet wird.
14. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das thermisch-katalytische Crack-Verfahren ((Zerlegungsverfahren 3) in einem separaten Gehäuse innerhalb der Brennstoffzellen-Ummantelung (4) durchgeführt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 1, 2 und 14, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Energie der Brennstoffzelle (10) für das thermisch-katalytische Crack-Verfahren (3) verwendet wird.
16. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass der katalytische Entschwefelungsprozess (2) in einem separaten Gehäuse innerhalb der Ummantelung der Brennstoffzelle (10) stattfindet.
17. Verfahren nach Anspruch 1, 3 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Energie der Brennstoffzelle (10) für den Entschwefelungsvorgang (2) verwendet wird.
18. Verfahren nach Anspruch 1, 3, oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass Schwefel und Schwefelverbindungen chemisch gebunden und nicht in die Atmosphäre entlassen werden (11).

19. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass dem Emulsionsprozess direkt ein elektrochemischer Prozess (16) zur Aufspaltung der Molekularbindungen von organischen Verbindungen nachgeschaltet wird.
20. Verfahren nach Anspruch 1 oder 19, dadurch gekennzeichnet, dass als elektrochemischer Prozess ein Spalt-Elektrolyseprozess verwendet wird.
21. Verfahren nach Anspruch 1, 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, dass eine eingeleitete Emulsion mit einer Leitfähigkeit von mindestens 600 μS verwendet und durch einen Spalt zwischen 2 konzentrischen Röhren geleitet wird, von denen eine Röhre mit dem positiven Pol als Anode, die andere mit dem negativen Pol als Kathode einer Gleichstromquelle, vorzugsweise der nachgeschalteten Brennstoffzelle, verbunden ist.
22. Verfahren nach Anspruch 1, 19 oder 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Zerlegungsprozess der organischen Verbindungen bei einer angelegten Spannung zwischen den Röhren von ca. 10 V ausgelöst wird.

Zusammenfassung

„Verfahren zur Nutzung von Wasser, auch Schwarz- und/oder Grauwasser, bei der Aufbereitung von Brennstoffen für Hochtemperatur-Brennstoffzellen“

Um bei einem derartigen Verfahren eine Gewichtsreduzierung der verwendeten Vorrichtung sowie den Einsatz kleinerer Abwasser-Lagereinrichtungen derart zu erreichen, dass somit eine Verwendung besonders vorteilhaft in Flugzeugen erfolgen kann, ist erfindungsgemäß vorgesehen, dass als Ausgangsbrennstoff ein in flüssiger Form vorliegender Kohlenwasserstoff, vorzugsweise Kerosin, verwendet wird, welcher mit Schwarz- und/oder Grauwasser emulgiert wird, welches zuvor einen Aufbereitungsprozess wie Filtration, Umkehrosmose etc. durchlaufen hat, um einen unkritischen Einsatz dieses Wassers in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle zu ermöglichen.

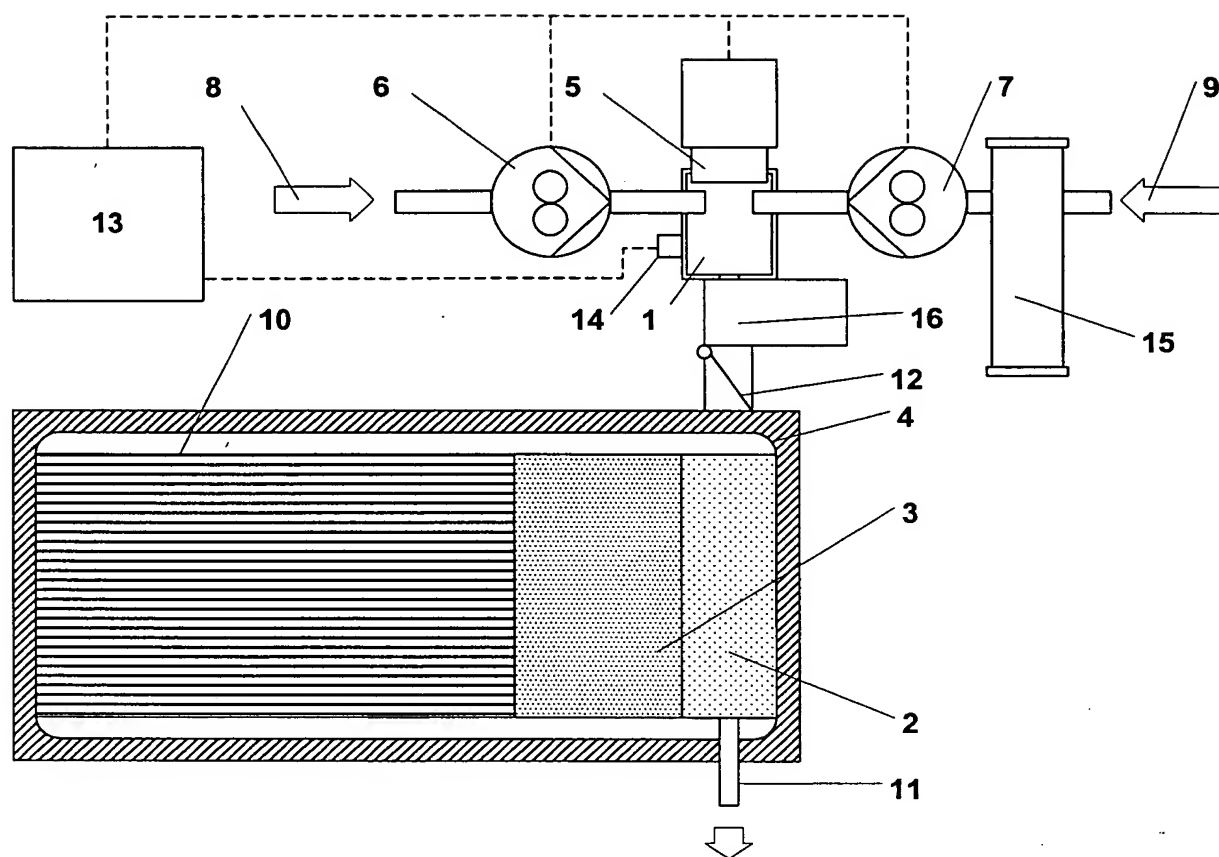


Fig. 1